

DIALOG(R)File 352:Derwent WPI  
(c) 2004 Thomson Derwent. All rts. reserv.

007845735

WPI Acc No: 1989-110847/198915

XRAM Acc No: C89-049256

XRPX Acc No: N89-084358

**Electrophotographic photoreceptor for copying machines, etc. - includes photoconductive film contg. 2,3-di(4-amino phenyl)-pyrazine type cpd.**

Patent Assignee: ALPS ELECTRIC CO LTD (ALPS )

Number of Countries: 001 Number of Patents: 001

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Week
<b>JP 1057261</b>	A	19890303	JP 87214822	A	19870828	198915 B

Priority Applications (No Type Date): JP 87214822 A 19870828

Patent Details:

Patent No	Kind	Lan Pg	Main IPC	Filing Notes
JP 1057261	A	6		

Abstract (Basic): JP 1057261 A

Photoconductive film contains at least one pyrazine cpd. of formula (I). In (I), R1, R2, R3 and R4 are H, or a monovalent organic residue including opt. substd. alkyl, opt. substd. aryl, opt. substd. aralkyl, halogen, alkoxy, aryloxy, etc. and R1 and R2 may combine with each other to complete a N-contg. ring, and R3 and R4 may combine with each other to complete a ring; Z is a gp. completing an opt. substd. aromatic hydrocarbon or hetero ring fused together with the pyrazine ring.

An electrophotographic photoreceptor has the photoconductive film contg. (I) on a conductive support as a layer of its photoreceptive layer.

ADVANTAGE - Photoconductive film has high photoconductivity, and electrophotographic photoreceptors using it are used in electrophotographic copying machines, laser printers, LED printers, CRT printers, etc.

0/6

Title Terms: ELECTROPHOTOGRAPHIC; PHOTORECEIVER; COPY; MACHINE; PHOTOCONDUCTIVE; FILM; CONTAIN; DI; AMINO; PHENYL; PYRAZINE; TYPE; COMPOUND

Index Terms/Additional Words: AMINOPHENYL

Derwent Class: A89; E13; G08; P84; S06; T04

International Patent Class (Additional): G03G-005/06

File Segment: CPI; EPI; EngPI

DIALOG(R)File 347:JAPIO  
(c) 2004 JPO & JAPIO. All rts. reserv.

02759661     \*\*Image available\*\*

PHOTOCONDUCTIVE FILM AND ELECTROPHOTOGRAPHIC SENSITIVE BODY  
USING SAME

PUB. NO.:     **01-057261** [JP 1057261 A]  
PUBLISHED:     March 03, 1989 (19890303)  
INVENTOR(s):   ISHIBASHI SETSUO  
APPLICANT(s): ALPS ELECTRIC CO LTD [001009] (A Japanese Company or  
Corporation), JP (Japan)  
APPL. NO.:     62-214822 [JP 87214822]  
FILED:     August 28, 1987 (19870828)  
INTL CLASS:     [4] G03G-005/06; G03G-005/06  
JAPIO CLASS:   29.4 (PRECISION INSTRUMENTS -- Business Machines)  
JAPIO KEYWORD: R002 (LASERS); R042 (CHEMISTRY -- Hydrophilic Plastics); R116  
(ELECTRONIC MATERIALS -- Light Emitting Diodes, LED); R125  
(CHEMISTRY -- Polycarbonate Resins)  
JOURNAL:     Section: P, Section No. 886, Vol. 13, No. 263, Pg. 42, June  
19, 1989 (19890619)

ABSTRACT

PURPOSE: To obtain a photoconductive film high in sensitivity by  
incorporating one kind of specified compound.

CONSTITUTION: The photoconductive film contains at least one of the  
compounds represented by formula I in which each of R(sub 1)-R(sub 4) is H  
atom. or a monovalent organic residual group, such as optionally  
substituted straight or branched alkyl, optionally substituted aryl  
optionally substituted aralkyl group, halogen atom., alkoxy, or aryloxy  
group, and they may be same or different as or from each other, and each of  
R(sub 1) and R(sub 2) may combine with each other to form an N-containing  
ring, and each of R(sub 3) and R(sub 4) may combine with each other to form  
a ring, and Z is an atomic group necessary to condense with a pyrazine ring  
to form an optionally substituted condensed aromatic or heterocyclic ring,  
thus permitting the obtained photoconductive film to have photoconductivity  
high in sensitivity.

?

## ⑫ 公開特許公報(A)

昭64-57261

⑤Int.Cl.<sup>4</sup>

G 03 G 5/06

識別記号

3 1 8  
3 1 5

庁内整理番号

A-7381-2H  
D-7381-2H

④公開 昭和64年(1989)3月3日

審査請求 未請求 発明の数 2 (全6頁)

④発明の名称 光導電性被膜およびそれを用いた電子写真感光体

⑪特 願 昭62-214822

⑫出 願 昭62(1987)8月28日

⑬発 明 者 石 橋 節 雄 東京都大田区雪谷大塚町1番7号 アルプス電気株式会社  
内

⑭出 願 人 アルプス電気株式会社 東京都大田区雪谷大塚町1番7号

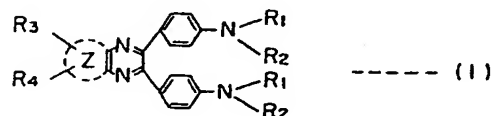
⑮代 理 人 弁理士 志賀 正武 外2名

## 明 細 書

## 1. 発明の名称

光導電性被膜およびそれを用いた  
電子写真感光体

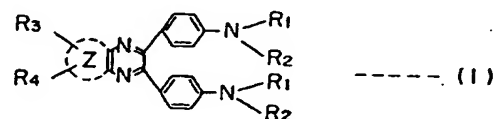
## 2. 特許請求の範囲

(1) 下記一般式(1)で示される化合物を少なく  
とも一種類含有することを特徴とする光導電性被  
膜。

(式中、 $R_1 \sim R_4$ は、水素原子、無置換または置換基を有する直鎖状もしくは分岐状のアルキル基、無置換または置換基を有するアリール基、無置換または置換基を有するアラルキル基、ハロゲン原子、アルコキシ基、アリールオキシ基等の一面の有機残基を表わし、 $R_1 \sim R_2$ は互いに同じでも異っていてもよい。 $R_1$ と $R_2$ は互いに結合

して、Nを含む環を形成しても良い。また $R_3$ と $R_4$ は、互いに結合して環を形成しても良い。 $Z$ はピラジン環と縮環した置換または無置換の芳香族環もしくは複素環を形成するのに必要な原子団を表わす。)

(2) 導電性支持体の上に、下記一般式(1)で示される化合物を少なくとも一種類含有する光導電性被膜を有する感光露を設けたことを特徴とする電子写真感光体。



(式中、 $R_1 \sim R_4$ は、水素原子、無置換または置換基を有する直鎖状もしくは分岐状のアルキル基、無置換または置換基を有するアリール基、無置換または置換基を有するアラルキル基、ハロゲン原子、アルコキシ基、アリールオキシ基等の一面の有機残基を表わし、 $R_1 \sim R_2$ は互いに同じでも異っていてもよい。 $R_1$ と $R_2$ は互いに結合

して、Nを含む環を形成しても良い。またR<sub>1</sub>とR<sub>2</sub>は、互いに結合して環を形成しても良い。Zはピラジン環と縮環した置換または無置換の芳香族環もしくは複素環を形成するのに必要な原子団を表わす。)

### 3. 発明の詳細な説明

#### (産業上の利用分野)

本発明は、新規な有機光導電性化合物を含有する光導電性被膜およびそれを用いた電子写真感光体に関する。

#### (従来技術とその問題点)

電子写真感光体としては、セレン、酸化亜鉛、硫化カドミウム等の無機光導電性化合物を主成分として含有する感光層を有するものが広く知られていた。しかし、これらは、熱安定性、耐久性等の特性上必ずしも満足し得るものではなく、さらに、毒性を有するために製造上、取扱い上にも問題があった。

一方、有機光導電性化合物を主成分とする感光層を有する電子写真感光体は、製造が比較的容易

されている。この場合、電荷発生物質としては、アゾ色素、フタロシアニン色素、アントラキノン色素、ペリレン色素、シアニン色素、チアピリリウム色素、スクエアリウム色素などが知られている。また、電荷輸送物質としては、アミン誘導体、オキサゾール誘導体、オキサジアゾール誘導体、トリフェニルメタン誘導体などが知られている。

これらの電荷発生物質および電荷輸送物質は、それ自身被膜形成能を有さない場合には、各種の結着剤中と併用され、それによって被膜が形成されている。そして、導電性支持体上に電荷発生物質を有する層と、電荷輸送物質を有する層とを積層してなる電子写真感光体、あるいは電荷発生物質と電荷輸送物質とを分散させた状態で含有する層を形成してなる電子写真感光体が知られている。しかしながら、このように電荷発生物質として有機光導電性化合物を用いた電子写真感光体は、無機光導電性化合物を用いたものと比べると、未だ光導電性の感度が低く、かつ、耐久性の点でも劣っているため、実用化可能なものは極めて少な

であること、安価であること、取扱いが容易であること、また、一般にセレン感光体に比べ熱安定性が優れていること、などの多くの利点を有するので、近年、注目を集めている。このような有機光導電性化合物としては、ポリ-N-ビニルカルバゾールが最もよく知られており、これと2,4,7-トリニトロ-9-フルオレン等のルイス酸とから形成される電荷移動錯体を主成分とする感光層を有する電子写真感光体が既に実用化されている。

また、光導電体の電荷発生機能と、電荷輸送機能とを、それぞれ別個の物質に分担させるようにした積層タイプあるいは分散タイプの機能分離型感光層を有する電子写真感光体が知られており、例えば無定形セレン薄膜からなる電荷発生層と、ポリ-N-ビニルカルバゾールを主成分として含有する電荷輸送層とからなる感光層を有する電子写真感光体が既に実用化されている。

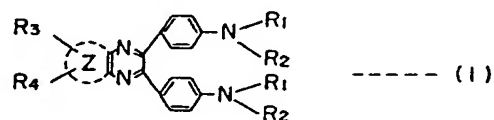
さらに、上記機能分離型感光層を有する電子写真感光体において、電荷発生物質および電荷輸送物質の両方を有機光導電性化合物にする試みもな

いのが現状である。

本発明の目的は、新規な有機光導電性化合物を採用することにより、高感度な光導電性被膜およびそれを用いた電子写真感光体を提供することにある。

#### (問題点を解決するための手段)

本発明による光導電性被膜は、下記一般式(1)で示される化合物を少なくとも一種類含有することとを特徴とする。



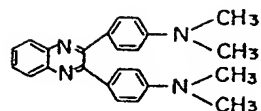
(式中、R<sub>1</sub>～R<sub>4</sub>は、水素原子、無置換または置換基を有する直鎖状もしくは分岐状のアルキル基、無置換または置換基を有するアリール基、無置換または置換基を有するアラールキル基、ハロゲン原子、アルコキシ基、アリールオキシ基等の一面の有機残基を表わし、R<sub>1</sub>～R<sub>4</sub>は互いに同じでも異っていてもよい。R<sub>1</sub>とR<sub>2</sub>は互いに結合

して、Nを含む環を形成しても良い。またR<sub>3</sub>とR<sub>4</sub>は、互いに結合して環を形成しても良い。Zはピラジン環と縮環した置換または無置換の芳香族環もしくは複素環を形成するのに必要な原子団を表わす。)

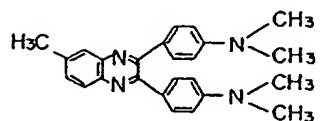
また、本発明による電子写真感光体は、導電性支持体の上に、前記一般式(1)で示される化合物を少なくとも一種類含有する光導電性被膜を有する感光層を設けたことを特徴とする。

これまでに前記一般式(1)で示される化合物を電子写真用光導電性化合物として用いた試みはなく、本発明者は、この原料を電子写真用光導電性化合物、特に電荷輸送物質として用いることにより、優れた感度を有する電子写真感光体が得られることを見出し、本発明を完成するに至ったものである。

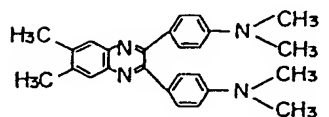
一般式(1)で示される化合物の具体例としては、例えば次のようなものが挙げられる。



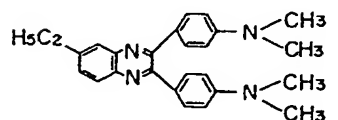
----- (2)



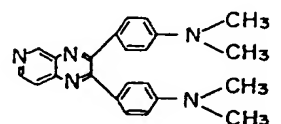
----- (3)



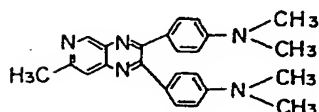
----- (4)



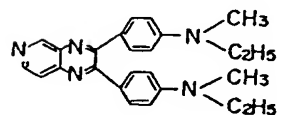
----- (5)



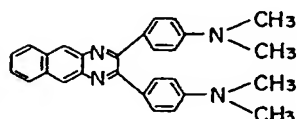
----- (6)



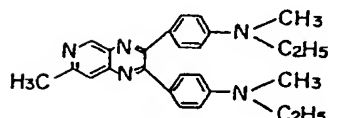
----- (7)



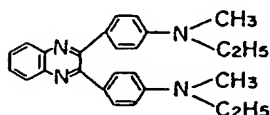
----- (12)



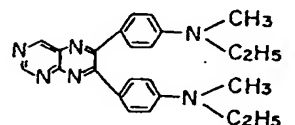
----- (8)



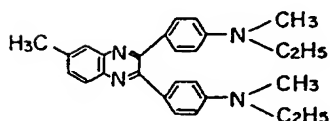
----- (13)



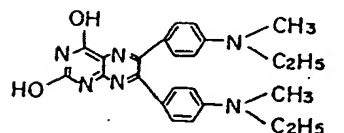
----- (9)



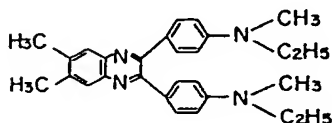
----- (14)



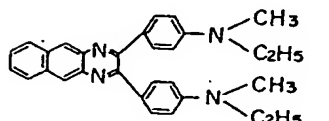
----- (10)



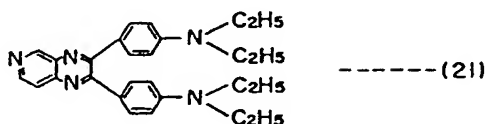
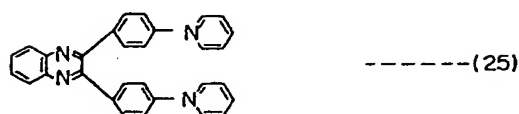
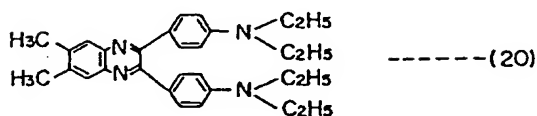
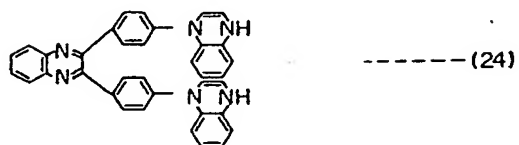
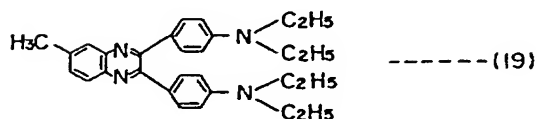
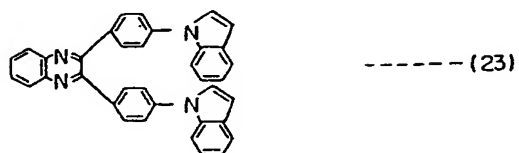
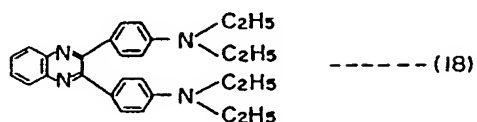
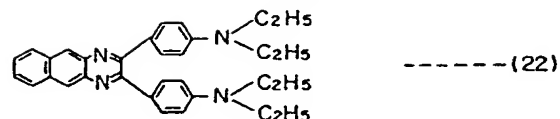
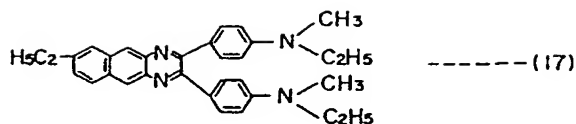
----- (15)



----- (11)



----- (16)



前記一般式(1)で示される化合物は、例えば別紙に示すような反応式によって合成できる。なお、別紙において、式中の記号は、前記一般式(1)中の記号と同じ意味である。この合成法の

詳細は、CELAL Tüzün et al. Org.Synth., V, 111 (1973)に記載されている。

本発明の電子写真感光体は、前記一般式(1)で示される有機光導電性化合物を電荷発生物質として用いるもので、例えば次のような構成とすることができる。

第1図または第2図に示すように、導電性支持体1上に、電荷発生物質を主成分とする電荷発生層2と、電荷輸送物質を主成分とする電荷輸送層3との積層体よりなる感光層4を設ける。第1図は電荷発生層2の上に電荷輸送層3を設けた例であり、第2図は電荷輸送層3の上に電荷発生層2を設けた例である。

第3図または第4図に示すように、導電性支持体1上に、上記と同様な感光層4を中間層5を介して設ける。

第5図または第6図に示すように、電荷輸送物質を主成分とする層6中に、微粒子状の電荷発生物質7を分散してなる感光層4を、導電性支持体1上に直接、あるいは中間層5を介して設ける。

導電性支持体1としては、金属板あるいは導電性ポリマー、酸化インジウム等の導電性化合物もしくはアルミニウム、パラジウム、金等の金属薄膜を塗布、蒸着またはラミネートして導電化した紙、プラスチックなどが用いられる。

電荷発生層2は、前記一般式(1)で示される電荷発生物質をボールミル、ホモミキサー、サンデミル、コロイドミル等によって分散媒中で微粒子状とし、必要に応じて結着剤と混合分散して得られる分散液を塗布するか、または電荷発生物質を溶媒中で結着剤に溶かし込ませて得られる溶液を、浸漬法、スプレー法、スピナー法などの方法で、塗布することで形成することができる。

この場合、結着剤としては、例えばフェノール樹脂、ポリエステル樹脂、酢酸ビニル樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリブタジエン樹脂、セルロース樹脂、ポリビニルピロリドン、ポリエチレンオキサライド、ポリ塩化ビニル樹脂、澱粉類、ポリビニルアルコール、アクリル系共重合体樹脂、メタクリル系共重合体樹脂、シリコン樹脂、ポリア

クリロニトリル系共重合体樹脂、ポリアクリルアミド、ポリビニルブチラール等が使用できる。

なお、電荷発生層2は、前記一般式(1)で示される化合物を真空蒸着などの方法によって薄膜化して形成することもできる。

電荷輸送層3は、電荷輸送物質を上記と同様な結着剤中に分散もしくは溶解して塗布することにより形成できる。本発明において、電荷輸送物質は、特に限定されないが、例えばアミン誘導体、オキサゾール誘導体、オキサジアゾール誘導体、トリフェニルメタン誘導体などが使用できる。

なお、導電性支持体1と感光層4との間に配置される中間層5は、バリヤー機能と接着機能とを付与するものであり、例えばカゼイン、ポリビニルアルコール、ニトロセルロース、エチレン-アクリル酸コポリマー、ポリアミド(ナイロン6、ナイロン66、ナイロン610、共重合ナイロン、アルコキシメチル化ナイロンなど)、ポリウレタン、ゼラチン、酸化アルミニウムなどで形成することができる。

種類を用い、それぞれ5重量部とビスフェノールAのポリカーボネート5重量部を、モノクロルベンゼン70重量部に溶解し、これを前記電荷発生層の上に、乾燥後の膜厚が20 $\mu$ mとなるようにドクターブレードを用いて塗布し、乾燥して電荷輸送層を形成した。

このようにして得た6種類の電子写真感光体について、静電気帯電試験装置(川口電気機製、EPA-8100型)を用いて、スタチック方式で-6KVでコロナ帯電させ、続いて5秒間暗減衰を観測し、照度15luxの5秒間露光で光減衰を観測して、光電気特性を評価した。こうして測定した初期帯電電位( $V_0$ )、感度( $E_{1/2}$ )、残留電位( $V_R$ )の結果を下記第1表に示す。

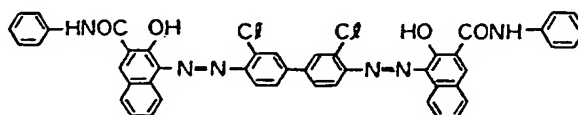
さらに、電荷輸送物質を主成分とする層6中に、微粒子状の電荷発生物質7を分散してなる感光層4は、電荷輸送物質を上記のような結着剤中に分散もしくは溶解し、さらに電荷発生物質を分散させた液を塗布することによって形成することができる。

(実施例)

実施例1~6

ブチラール樹脂2重量部をイソプロピルアルコール100重量部で溶かした溶液に、下に示すビスアゾ顔料5重量部をボールミルで粉碎したものを加えて分散させ、塗工液を調製した。そして、塗工液を50 $\mu$ mのMプレート上に、乾燥後の膜厚が0.3 $\mu$ mとなるようにドクターブレードを用いて塗布し、乾燥して電荷発生層を形成した。

(ビスアゾ顔料)



次に具体例に示したヒドラゾン化合物のうち6

第 1 表

実施例	化 合 物	$V_0$ (-V)	感度	$V_R$
1	(1)	660	○	0
2	(5)	630	△	15
3	(11)	760	○	0
4	(12)	810	○	0
5	(16)	800	○	10
6	(20)	740	○	10

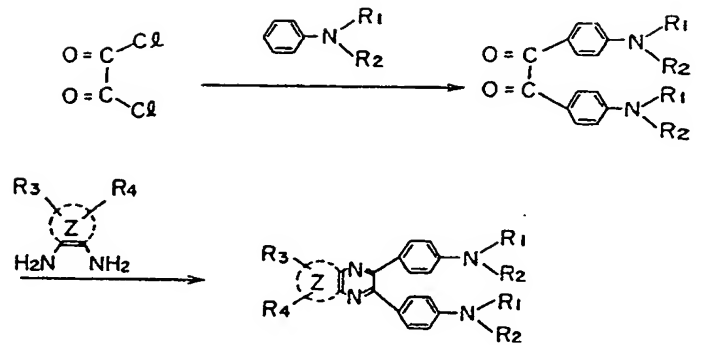
ただし感度は、○=良好、△=普通、×=悪いを示す。

## (発明の効果)

以上説明したように、本発明によれば、一般式(1)で示される新規な有機光導電性化合物を用いることにより、高感度の光導電性を有する光導電性被膜およびそれを用いた電子写真感光体を得ることができる。したがって、本発明は、電子写真複写機、レーザービームプリンター、LEDプリンター、CRTプリンタなどの電子写真応用分野全般に広く適用することができる。

## 4. 図面の簡単な説明

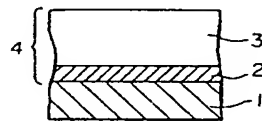
第1図、第2図、第3図、第4図、第5図および第6図は本発明による電子写真感光体の層構成のそれぞれ異なる具体例を示す断面図である。



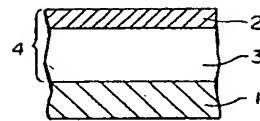
出願人 アルプス電気株式会社

代表者 片岡勝太郎

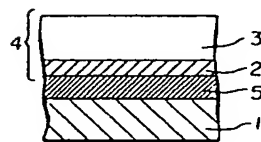
第1図



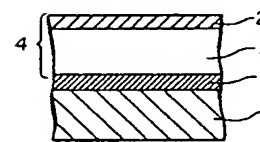
第2図



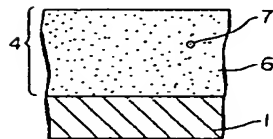
第3図



第4図



第5図



第6図

